

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

30.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日  
Date of Application:

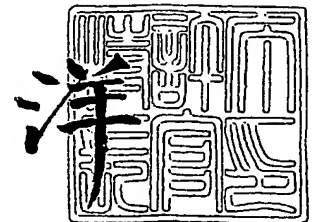
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 9 7 7 2 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 9 7 7 2 9 ]

出      願      人            三 菱 樹 脂 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   1 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P031127YA  
【提出日】 平成15年11月27日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B32B 9/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内  
    【氏名】 大川原 千春  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内  
    【氏名】 吉田 重信  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内  
    【氏名】 蜂須賀 亮  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006172  
    【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社  
    【代表者】 神尾 章  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 022644  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

熱可塑性高分子フィルムの少なくとも片面に無機薄膜を設け、ついで該無機薄膜の側にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上を含む溶液を塗布することを特徴とするガスバリア性フィルムの製造方法。

**【請求項 2】**

熱可塑性高分子フィルムの少なくとも片面に無機薄膜を設け、該無機薄膜の側にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上を含む溶液を塗布してなるガスバリア性フィルム。

**【請求項 3】**

無機薄膜が酸化珪素を含む薄膜である請求項 2 記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 4】**

熱可塑性高分子フィルムの少なくとも片面に酸化珪素を含む薄膜を設け、フィルム面積  $1.00\text{ m}^2$  における該薄膜中のアルカリ金属、及びアルカリ土類金属の総濃度が、 $2.0\text{ }\mu\text{g}$  以上、乃至  $1000\text{ }\mu\text{g}$  以下であることを特徴とするガスバリア性フィルム。

**【請求項 5】**

熱可塑性高分子フィルムの少なくとも片面に酸化珪素を含む薄膜を設け、飛行時間型二次イオン質量分析計 (TOF-SIMS) による該薄膜中のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンの総和イオン強度 A が、 $^{30}\text{Si}$  イオン強度 B に対し、 $0.20 \leq A/B \leq 100$  であることを特徴とするガスバリア性フィルム。

**【請求項 6】**

熱可塑性高分子フィルムの少なくとも片面に酸化珪素を含む薄膜を設け、飛行時間型二次イオン質量分析計 (TOF-SIMS) による該薄膜中の  $^{30}\text{SiOH}$  イオン強度 C が、 $^{30}\text{Si}$  イオン強度 B に対し、 $0.04 \leq C/B \leq 0.50$  であることを特徴とするガスバリア性フィルム。

**【請求項 7】**

アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上を含む溶液の該イオン総和濃度が  $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  以上、乃至  $10\text{ mol/L}$  未満或いは飽和溶液濃度未満であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 8】**

アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上を含む溶液を塗布した層の上に、樹脂溶液及び／又は金属酸化物ゾルの塗布層を設けてなる請求項 2 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 9】**

アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上を含む溶液と、樹脂溶液及び／又は金属酸化物ゾルとを混合した溶液を塗布した請求項 2 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 10】**

アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上を含む溶液と、樹脂溶液及び／又は金属酸化物ゾルとを混合した溶液中のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンの総和イオン濃度が  $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  以上、乃至  $10\text{ mol/L}$  未満であることを特徴とする請求項 9 記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 11】**

熱可塑性高分子フィルムと無機薄膜の間にアンカーコート層を有する請求項 2 乃至 10 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性フィルム。

**【請求項 12】**

アンカーコート層が、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の樹脂により形成されてなる請求項1記載のガスバリア性フィルム。

【請求項13】

請求項2乃至12のいずれか1項記載のガスバリア性フィルムの無機薄膜面上に、印刷層を形成し、当該印刷層の表面にヒートシール層を積層してなるガスバリア性積層体。

【請求項14】

印刷層とヒートシール層との間に紙又はプラスチックフィルムを少なくとも1層以上積層してなる請求項13記載のガスバリア性積層体。

【請求項15】

無機薄膜を形成した後に60℃以上の加熱処理を施した後、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含む溶液を塗布してなる請求項2乃至14のいずれか1項記載のガスバリア性フィルム又は、ガスバリア性積層体。

【請求項16】

アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含む溶液を塗布した後、又は樹脂溶液及び／又は金属酸化物ゾルを塗布した後、或いは上記イオンを含む溶液と樹脂溶液及び／又は金属酸化物ゾルを混合した溶液を塗布した後に60℃以上の加熱処理を施してなる請求項2乃至14のいずれか1項記載のガスバリア性フィルム又は、ガスバリア性積層体。

【請求項17】

請求項2乃至12のいずれか1項記載のガスバリア性フィルムを用いてなる積層体において、積層体形成後に60℃以上の加熱処理を施してなることを特徴とするガスバリア性積層体。

【請求項18】

アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含む溶液を塗布した後に60℃以上の加熱処理を施すことを特徴とする請求項1記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスバリア性フィルム及びガスバリア性積層体

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ガスバリア性に優れた各種の包装材として好適に使用できるガスバリア性フィルム及びガスバリア性積層体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、プラスチックフィルムを基材とし、その表面に酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の無機薄膜を形成したガスバリア性プラスチックフィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するため、包装用途に広く利用されている（例えば特許文献1参照）。また、このガスバリア性プラスチックフィルムは、包装用途以外にも、近年、液晶表示素子、太陽電池、電磁波シールド、タッチパネル、EL用基板、カラーフィルター等で使用する透明導電シートとしての新しい用途にも注目されている。

## 【0003】

そして、このような無機薄膜を形成してなるガスバリア性プラスチックフィルム（以下「無機薄膜ガスバリア性フィルム」という）に関し、ガスバリア性の低下防止を目的とした種々の改良検討がなされており、その手段として各種ポリウレタン、各種ポリエステル、又は、ポリウレタンとポリエステルの混合物からなる塗布層を無機薄膜面に設ける方法（例えば特許文献2参照）が知られている。また、無機薄膜面上に水溶性高分子と金属アルコキシドの混合物をコーティングしたガスバリア性フィルム（例えば特許文献3参照）、水溶性高分子と無機粒子の混合物をコーティングしたガスバリア性フィルム（例えば特許文献4参照）、塩化ビニリデン系共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体等のガスバリア性樹脂をコーティングしたガスバリア性フィルム（例えば特許文献5参照）等が知られている。

しかしながら、いずれも、無機薄膜ガスバリア性フィルムが元来保持するガスバリア性を、二次加工等の使用時に低下するのを防止する手段であり、無機薄膜を形成してなるフィルムのガスバリア性自体の特性を改良できる手段は開示されていない。

## 【0004】

一方で、無機薄膜ガスバリア性フィルムは、製造後、経時変化により無機薄膜の状態が安定し、ガスバリア性が良くなる特徴がある。したがって、製造直後の状態は、更にガスバリア性を高める余地がある。その手段として、ガスバリア性を向上させるため珪素酸化物の薄膜に水分の付着を行い熱処理することが提案されている（例えば特許文献6参照）。しかし、この手段は工程が2段階であり、且つ得られるガスバリア性も近年の包装用フィルムへの要求特性レベルに対して十分ではない。また、アルミナ膜の表面にポリビニルアルコールなどの非電解質水溶性物質を保護膜として設ける提案（例えば特許文献7参照）があるが、水蒸気バリア性のレベルは依然として不十分である。

## 【0005】

【特許文献1】 特公昭53-12953号公報

【特許文献2】 特開平2-50837号公報

【特許文献3】 特開平8-267637号公報

【特許文献4】 特開平11-151786号公報

【特許文献5】 特開平7-80986号公報

【特許文献6】 特許2674827号公報

【特許文献7】 特開平10-100301号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明が解決しようとする課題は、製造直後から高いガスバリア性を示し、更に従来に

比べ高いガスバリア性を示すフィルム及び積層体を、最小限の工程及び低コストで提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の上記課題は、熱可塑性高分子フィルムの少なくとも片面に、特に形成した無機薄膜の側にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含む溶液を塗布してなるガスバリア性フィルム、及びその積層体によって達成される。

【発明の効果】

【0008】

本発明のガスバリア性フィルム及びその積層体は、従来技術に比べ、工程及びコスト増を最小限に抑えつつ高いガスバリア性能を示し、且つ製造直後から十分なガスバリア性能を発揮することから、近年の各種包装材への要求特性を満足させるものとして、価値が大きい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いるプラスチック基材の原料としては、通常の包装材料となりうる樹脂であれば特に制限はない。具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体などのポリオレフィン、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体部分加水分解物(EVOH)、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、フッ素樹脂、アクリレート樹脂、生分解性樹脂などを原料とした基材が挙げられる。これらの中では、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、生分解性樹脂が好ましい。

原料中には、公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、架橋剤、プロッキング防止剤、酸化防止剤等を添加することができる。

【0010】

本発明のプラスチック基材は、以上の原料を用いて成形してなるもので、未延伸の基材でもよいし延伸した基材でもよい。また、他のプラスチック基材と積層されていてもよい。かかるプラスチック基材は薄膜形成や生産性の点でフィルム化した基材が好ましく、従来公知の一般的な方法により製造することができる。例えば、原料樹脂を押出機により溶融し、環状ダイやTダイにより押出して、急冷することにより実質的に無定型で配向していない未延伸フィルムを製造することができる。この未延伸フィルムを一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの従来公知の一般的な方法により、フィルムの流れ(縦軸)方向又はフィルムの流れ方向とそれに直角な(横軸)方向に延伸することにより、少なくとも一軸方向に延伸したフィルムを製造することができる。フィルムの厚さは、本発明の積層構造体の基材としての機械強度、可撓性、透明性等、用途に応じ、通常5~500 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~200 $\mu\text{m}$ の範囲に選択され、厚さが大きいシート類も含んでいる。また、フィルムの幅や長さは特に制限はなく、適宜用途に応じて選択することができる。

【0011】

なお、基材フィルムにおいては、無機薄膜との密着性向上のため、アンカーコート剤を塗布しておくのが好ましい。アンカーコート剤としては、溶剤性又は水溶性のポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂及びアルキルチタネート等を単独、あるいは2種

以上併せて使用することができる。中でも、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂が好ましい。

樹脂及びオキサゾリン基含有樹脂が好ましい。  
アンカーコート層の厚さは通常 $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。 $5 \mu\text{m}$ を超える膜厚では、滑り性が悪くなったり、アンカーコート層自体の内部応力により基材フィルムから剥離しやすくなったりする場合がある。 $0.005 \mu\text{m}$ に満たない厚さでは、均一な厚さとならない可能性がある。また、フィルムへのアンカーコート剤の塗布性、接着性を改良するため、塗布前にフィルムの表面に化学処理、放電処理などを施してもよい。

【 0 0 1 2 】

【0012】  
熱可塑性高分子フィルムの少なくとも片面に形成する無機薄膜を構成する無機物質としては、珪素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン、炭化水素等、及び、これらの酸化物、炭化物、窒化物またはそれらの混合物が挙げられるが、好ましくは酸化珪素、酸化アルミニウム、炭化水素を主体としたダイヤモンドライクカーボンである。特に、酸化珪素は、本発明における熱処理の効果が顕著であること、また、高いガスバリア性が安定に維持できる点で最も好ましい。無機薄膜の形成方法としては、蒸着法、コーティング法など特に制限はないが、ガスバリア性の高い均一な薄膜が得られるという点で蒸着法が好ましい。この蒸着法としては、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、CVD等の方法が含まれる。無機薄膜の厚さは、一般に0.1～500nmであるが、好ましくは0.5～40nmである。あまり薄いと十分なガスバリア性が得られにくく、また、逆に厚すぎても蒸着膜に亀裂や剥離が発生しやすくなったり、透明性が悪くなる。

【0013】

【0013】  
上記の無機薄膜の側に塗布するアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含む溶液としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びアンモニウムの塩化物、水酸化物、酸化物、炭酸塩、次亜塩素酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩等の無機塩や、酢酸塩、脂肪酸塩、(メタ)アクリル酸塩等の有機酸塩や、多価アルコール硫酸エステル塩、脂肪族アミン硫酸塩、脂肪族アミド硫酸塩、脂肪族アミドスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、脂肪アルコールリン酸エステル塩等を水や各種有機溶剤等の溶液に溶解させた溶液が挙げられる。また、互いに化学反応しなければ、2種類以上を混合して用いても良い。コストや取り扱いの容易さの点では、上記塩化物を水に溶解させた溶液が使いやすい。

【 0 0 1 4 】

【0014】  
塗布するアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンの総和イオン濃度は、 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 以上、乃至 $10 \text{ mol/L}$ 未満が良い。物質によっては $10 \text{ mol/L}$ に達する以前に溶解度を超過飽和溶液となるので、その場合の上限は飽和溶液濃度未満となる。また、好ましくは、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 以上、乃至 $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 以下が良い。

さらに上記アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンの何れか1種以上を含む溶液と、後述する樹脂溶液及び／又は金属酸化物ゾルを混合する場合は、混合後の溶液中でアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンの総和イオン濃度が $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 以上、乃至 $10 \text{ mol/L}$ 未満であると良い。

【0015】

【0015】  
 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 未満では、濃度が薄く効果が得られない。 $10 \text{ mol/L}$ 以上では、乾燥時に析出して外観不良となったり、積層体において密着不良を引き起こしたりする。

溶液中で解離したアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンは、無機薄膜に対して浸透して化学吸着し、水蒸気の蒸着膜への浸入、透過を著しく阻害し、ガスバリア効果を示す。その効果は、製造直後から現れ、ガスバリア性フィルムとし

ての性能を十分に発揮する。

用途によっては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンの吸着後、溶液塗布面を該イオンを含まない溶液や純水で洗い流しても良い。

#### 【0016】

アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含む溶液を塗布した後、或いは塗布する前、或いはそれら溶液と混合して塗布する樹脂溶液用の樹脂としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂及びアルキルチタネート等を単独あるいは2種以上併せて使用し、適宜、二次加工特性の向上を図ることが出来る。また、それらへの添加剤は、一般に用いられるものを適用できる。樹脂の塗布厚みは、0.01~2  $\mu\text{m}$ 程度が望ましい。

#### 【0017】

アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含む溶液を塗布した後、或いはそれら溶液と混合して塗布する金属酸化物ゾルとしては、シリカ、アンチモン、ジルコニウム、アルミニウム、セリウム、チタン等の金属酸化物又はそれらの混合物から成るゾルが挙げられる。金属酸化物の粒径は限定しないが、4~10 nmが好ましい。濃度は通常10~90重量%水溶液として用いるが、適宜、アルコール類のような水溶性溶媒、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子類等で希釈して使用しても良い。厚さは、0.01~2  $\mu\text{m}$ 程度が望ましい。

#### 【0018】

上述したアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンを含む溶液、樹脂溶液及び/又は金属酸化物ゾルの溶液を塗布する方法としては、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアドクタコーター等、一般に公知の方法が使用できる。塗布後の溶媒の乾燥には、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線乾燥などの公知の乾燥方法が使用できる。

#### 【0019】

本発明のガスバリア性フィルムは、これ以外の構成層を積層した各種ガスバリア性積層体が用途に応じて使用できる。通常の実施態様としては、そのガスバリア層の塗布面上にプラスチックフィルムを設けたガスバリア性積層体が各種用途に使用される。プラスチックフィルムの厚さは、本発明の積層構造体の基材としての機械強度、可撓性、透明性等、用途に応じ、通常5~500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~200  $\mu\text{m}$ の範囲に選択される。また、フィルムの幅や長さは特に制限はなく、適宜用途に応じて選択することができる。

例えば、ガスバリア層の塗布面上にヒートシールが可能な樹脂を使用することにより、ヒートシールが可能となり、種々の容器として使用できる。ヒートシールが可能な樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、アクリル系樹脂、生分解性樹脂などの公知の樹脂が例示される。

#### 【0020】

また、上記以外のガスバリア性積層体の実施態様としては、本発明のガスバリア性フィルムのガスバリア層の塗布面上に印刷層を形成し、更にその上にヒートシール層を積層することが可能である。印刷層を形成する印刷インクとしては、水性及び溶媒系の樹脂含有印刷インクが使用できる。ここで、印刷インクに使用される樹脂としては、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂及びこれらの混合物が例示される。更に、印刷インクに、帯電防止剤、光線遮光剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、消泡剤、架橋剤、耐ブロッキング剤、酸化防止剤等の公知の添加剤を添加しても良い。

印刷層を設けるための印刷方法としては、特に限定されず、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等の公知の印刷方法が使用できる。印刷後の溶媒の乾燥には、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線乾燥などの公知の乾燥方法が使用できる。

#### 【0021】



また、印刷層とヒートシール層との間に紙又はプラスチックフィルムを少なくとも1層以上積層することが可能である。プラスチックフィルムとしては、本発明のガスバリア性フィルムに用いられるプラスチック基材から成るフィルムが使用できる。中でも、十分な積層体の剛性及び強度を得る観点から、紙、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及び生分解性樹脂が好ましい。

#### 【0022】

本発明は、無機薄膜を形成した後、或いはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含む溶液を塗布した後、或いは樹脂溶液及び／又は金属酸化物ゾルを塗布した後、或いは該イオンを含む溶液と樹脂溶液及び／又は金属酸化物ゾルを混合した溶液を塗布した後、或いは積層体形成後に60℃以上の加熱処理を施すことが可能である。積層体形成後の加熱する場合、袋や容器等へ二次加工してから加熱する方法、当該二次加工品に内容物を入れてから加熱する方法の何れも採用できる。

加熱処理は、ガスバリア性フィルムや該積層体を構成する要素の種類や厚さなどにより条件が異なるが、必要な時間、必要な温度に保てる方法であれば特に限定されない。例えば、必要な温度に設定したオープンや恒温槽で保管する方法、熱風を吹き付ける方法、赤外線ヒーターで加熱する方法、ランプで光を照射する方法、熱ロールや熱版と接触させて直接的に熱を付与する方法、マイクロ波を照射する方法などが例示される。また、取り扱いが容易な大きさにフィルムを切断してから加熱処理しても、フィルムロールのままで加熱処理しても良い。更に必要な時間と温度が得られるのであれば、コーター、スリッター等のフィルム製造装置の一部分に加熱装置を組み込み、製造過程で加熱を行っても良い。

#### 【0023】

蒸気加熱処理の温度は、通常60℃以上で、且つ使用するプラスチック基材、プラスチックフィルムの融点以下の温度であれば特に限定されず、下限は好ましくは70℃、上限は通常200℃、好ましくは160℃である。処理温度が60℃未満の場合、熱処理の効果が発現するために必要な処理時間が極端に長くなり現実的でない。加熱処理の時間は、処理温度が高くなるほど短くなる傾向にある。処理温度が高い場合、ガスバリア性フィルム及び該積層体の構成要素が熱分解してガスバリア性が低下する恐れがあるので、処理時間を短くすることが好ましい。加熱処理条件としては、例えば、60℃の場合3日～6ヶ月程度、80℃の場合3時間～10日程度、120℃の場合1時間から1日程度、150℃の場合3～60分程度であるが、これらは単なる目安であって、ガスバリア性フィルムや該積層体を構成する要素の種類や厚さ等により異なる。

#### 【0024】

本発明のガスバリア性フィルムの酸化珪素を含む薄膜は、フィルム面積1.00m<sup>2</sup>における該薄膜中のアルカリ金属、アルカリ土類金属の総濃度が、2.0μg以上乃至1000μg以下である。更に好ましくは、2.0μg以上乃至500μg以下であり、更に好ましくは5.0μg以上乃至200μg以下である。これらの濃度範囲において、優れたガスバリア性効果を発現する。

#### 【0025】

本発明のガスバリア性フィルムの酸化珪素を含む薄膜は、飛行時間型二次イオン質量分析計(TOF-SIMS)による該薄膜中のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンの総和イオン強度Aが、<sup>30</sup>Siイオン強度Bに対し、 $0.20 \leq A/B \leq 100$ である。更に好ましくは、 $0.25 \leq A/B \leq 10$ である。

また、本発明のガスバリア性フィルムの酸化珪素を含む薄膜は、TOF-SIMSによる該薄膜中の<sup>30</sup>SiOHイオン強度Cが、<sup>30</sup>Siイオン強度Bに対し、 $0.040 \leq C/B \leq 0.50$ である。好ましくは、 $0.050 \leq C/B \leq 0.10$ である。

アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンが、薄膜中に浸透、化学吸着し、上記最適比A/Bになる、及び／或いは、薄膜中のシラノール化が上記最適比C/Bになると、高いガスバリア性効果を発現する。

#### 【0026】

TOF-SIMSによる測定は、フィルムをスパッタして深さ方向分析を行う。薄膜中とは、該薄膜の最表面に物理吸着したアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンを最初のスパッタにより除去してから基材が出現するまでの深さ領域を意味し、その何れかの深さ領域において、上記A/B範囲値をとることが本発明のガスバリア性フィルムの特徴である。

同様に、 $^{30}\text{SiOH}$ イオンについても、最初のスパッタの後から基材が出現するまでの薄膜中の何れかの深さ領域において、上記C/B範囲値をとることが本発明のガスバリア性フィルムの特徴である。

イオン強度Bに $^{30}\text{Si}$ イオン強度を用いる理由は、酸化珪素を含む薄膜の構成元素Siのうち $^{30}\text{Si}$ は、他の同位体 $^{28}\text{Si}$ 、 $^{29}\text{Si}$ に比べ、検出強度が飽和する可能性がなく、ピーク干渉の影響の受け難いからである。

A/Bが100を超える場合は、該イオンの高濃度溶液を塗布した場合等に生じ、その場合、析出して外観不良となったり、薄膜にダメージを与える。A/Bが0.20未満の場合は、実質上、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンの薄膜への化学吸着はなされておらず、ガスバリア性効果は得られない。

C/Bが0.50を超える場合は、薄膜中の酸化珪素においてSi-O鎖が少なく、薄膜の機械強度が劣る。C/Bが0.04未満の場合は、従来の無機薄膜ガスバリア性フィルムと特性上区別がつかない。

#### 【実施例】

##### 【0027】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に限定されるものではない。

以下の実施例におけるフィルムの評価方法は、以下の通りである。

#### <薄膜中の金属元素分析>

前処理は、面積 $1.00\text{m}^2$ 分の薄膜フィルムを長さ $50\text{cm}$ 幅 $5\text{cm}$ に切り、プラスチックボトル中でイオン交換水で洗浄する。そして、そのフィルムを別のプラスチックボトル中でフッ酸 $15\text{mL}$ と硝酸 $5\text{mL}$ とイオン交換水 $30\text{mL}$ の混合溶液に入れ薄膜を溶解し（溶液（ア））、次いでそのフィルムを別のプラスチックボトル中でイオン交換水で洗浄する（溶液（イ））。溶液（ア）（イ）を共に硫酸 $1\text{mL}$ を添加した白金坩堝中でドライアップし、その後塩酸 $2\text{mL}$ を添加、加温して白金坩堝中の析出した無機物を溶解する（溶液（ウ））。溶液（ウ）を $25\text{mL}$ ポリメスフラスコでイオン交換水で定容し、試料溶液とし分析した。

フッ酸、硝酸、硫酸、塩酸は、電子工業用EL試薬または原子吸光用試薬を用いた。プラスチックボトルは、金属元素が溶出ししないものを用いた。

分析は、誘導結合プラズマ原子発光分析（ICP-AES）で行い、装置はNIPPON JARRELL-ASH社製「ICAP-55型」を用いた。

測定値を表1に示した。

##### 【0028】

#### <TOF-SIMS；飛行時間型二次イオン質量分析>

装置にION-TOF製「TOF-SIMS IV機」を用い、一次イオン条件として、 $\text{Au}^+$ 、 $25\text{kV}$ 、 $1.0\text{pA}$ 、 $100\mu\text{m}$ 角走査、二次イオン収集条件として、正イオン収集、 $2\text{scan/cycle}$ 、スパッタ条件として、 $\text{Ar}^+$ 、 $2\text{kV}$ 、 $17\text{nA}$ 、 $300\mu\text{m}$ 角走査、 $30\text{sec/cycle}$ 、帯電補正としてフラットガンを使用し、分析した。

TOF-SIMSイオン強度比A/B及びC/Bの薄膜中最大値を表1に示した。

##### 【0029】

#### <水蒸気透過率>

JIS Z0222「防湿包装容器の透湿度試験方法」、JIS Z0208「防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法）」の諸条件に準じ、次の手法で評価した。透湿面積 $10.0\text{cm} \times 10.0\text{cm}$ 角の各ガスバリア性積層フィルムを2枚用い、吸湿剤として

無水塩化カルシウム約 20 g を入れ四辺を封じた袋を作製し、その袋を温度 40℃ 相対湿度 90% の恒温恒湿装置に入れ、48 時間以上間隔で重量増加がほぼ一定になる目安として 14 日間まで、重量測定 (0.1 mg 単位) し、水蒸気透過率を下記式から算出した。  
 水蒸気透過率 ( $\text{g}/\text{m}^2/24\text{ h}$ ) =  $m/s/t$

$m$ ; 試験期間最後 2 回の秤量間隔の増加質量 (g)

$s$ ; 透湿面積 ( $\text{m}^2$ )

$t$ ; 試験期間最後 2 回の秤量間隔の時間 (h) / 24 (h)

測定値を表 1 に示した。

#### 【0030】

##### (実施例 1)

ポリエチレンテレフタレート樹脂 (以下 PET と略す。三菱化学 (株) 製「ノバベックス」) を通常の方法で熔融押出してシートを形成し、延伸温度 95℃、延伸比 3.3 で長手方向に延伸した後、延伸温度 110℃、延伸比 3.3 で横方向に延伸することにより、二軸延伸 PET フィルム厚さ 12  $\mu\text{m}$  を得た。そのフィルムの片側表面に、イソシアネート化合物 (日本ポリウレタン工業製「コロネート L」) と飽和ポリエステル (東洋紡績製「パイロン 300」) とを 1:1 重量比で配合した混合物を塗布乾燥して厚さ 0.1  $\mu\text{m}$  のアンカーコート層を形成した。

真空蒸着装置を使用して  $1 \times 10^{-5}$  Torr の真空下で SiO を高周波加熱方式で蒸発させ、アンカーコート層上に薄膜厚さ約 30 nm を形成した無機薄膜ガスバリア性フィルムを得た。

この無機薄膜ガスバリア性フィルムの薄膜面上に、塩化カリウム水溶液  $1 \times 10^{-3}$  mol/L をバーコーターで塗布し、80℃ 3 分間送風乾燥させ、ガスバリア性フィルムを得た。透明性は、未塗布の無機薄膜ガスバリア性フィルムと同等であった。

該ガスバリア性フィルムの塗布面側を未延伸ポリプロピレンフィルム厚さ 60  $\mu\text{m}$  (東洋紡績 (株) 製「パイレンフィルム-CT P1146」) をドライラミネートし、積層フィルムを得て、水蒸気透過率を測定した。

#### 【0031】

##### (実施例 2)

実施例 1 において、塗布液として、塩化ナトリウム水溶液  $1 \times 10^{-3}$  mol/L を塗布した他は、同様にして積層フィルムを得た。

#### 【0032】

##### (実施例 3)

実施例 1 において、塗布液として、塩化アンモニウム水溶液  $1 \times 10^{-3}$  mol/L を塗布した他は、同様にして積層フィルムを得た。

#### 【0033】

##### (実施例 4)

実施例 1 において、塗布液として、ポリビニルアルコール (日本合成化学工業 (株) 製「ポパール N-300」) 10% 水溶液とシリカゾル (日産化学工業 (株) 製「スノーテックス XS」) とを固形分重量比率 PVA: シリカ = 8:2 となるように、塩化カリウム水溶液  $1 \times 10^{-1}$  mol/L で希釈したものをを用い、固形分厚さ 0.2  $\mu\text{m}$  に塗布した他は、同様にして積層フィルムを得た。

#### 【0034】

##### (実施例 5)

実施例 1 において、塩化カリウム水溶液を塗布、乾燥した後、その面上に、塗布液として、オキサゾリン基含有ポリマー (日本触媒社製「エポクロス WS-500」) 60 重量%、水性アクリル樹脂 (以下に示す樹脂 A) 20 重量%、水性ウレタン樹脂 (以下に示す樹脂 B) 20 重量% の混合樹脂水溶液を用い、固形分厚さ 0.2  $\mu\text{m}$  に塗布した他は、同様にして積層フィルムを得た。

#### 【0035】

樹脂 A (水性アクリル樹脂) の製造条件: アクリル酸エチル 40 重量部、メタクリル酸メ

チル 30 重量部、メタクリル酸 20 重量部、グリシジルメタクリレート 10 重量部の混合物をエチルアルコール中で溶液重合し、重合後水を加えつつ加熱しエチルアルコールを除去した。アンモニア水で pH 7.5 に調節し、水性アクリル系樹脂水性塗料を得た。樹脂 B (水性ポリウレタン樹脂) の製造条件: まず、テレフタル酸 664 部、イソフタル酸 631 部、1,4-ブタンジオール 472 部、ネオペンチルグリコール 447 部からなるポリエステルポリオールを得た。次いで、得られたポリエステルポリオールに、アジピン酸 321 部、ジメチロールプロピオン酸 268 部を加え、ペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオール A を得た。更に、該ポリエステルポリオール A 1880 部にヘキサメチレンジイソシアネート 160 部を加えて水性ポリウレタン系樹脂水性塗料を得た。

#### 【0036】

(比較例 1)

実施例 1 において、金属塩水溶液を塗布せず、そのままドライラミネートし、積層フィルムを得た。

#### 【0037】

(比較例 2)

実施例 1 において、金属塩水溶液の代わりにイオン交換水比抵抗率  $18 \Omega / \text{cm}$  を塗布した他は、同様にして積層フィルムを得た。

#### 【0038】

(比較例 3)

実施例 1 において、塩化カリウム水溶液濃度を  $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  にした他は、同様にして積層フィルムを得た。

#### 【0039】

(比較例 4)

実施例 1 において、塩化カリウムの飽和水溶液約  $2.7 \text{ mol/L}$  (飽和溶液濃度以上) を塗布したところ、乾燥時に塩が析出し外観不良となり、包装フィルムとしての価値を損じた。

#### 【0040】

(比較例 5)

実施例 4 において、塩化カリウム水溶液を塗布せず、オキサゾリン基含有ポリマー (日本触媒社製「エポクロス WS-500」) 60 重量%、水性アクリル樹脂 (以下に示す樹脂 A) 20 重量%、水性ウレタン樹脂 (以下に示す樹脂 B) 20 重量% の混合樹脂水溶液を塗布した他は、同様にして積層フィルムを得た。

#### 【0041】

【表 1】

表1

	塗 布	水蒸気透過率 ( $\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$ )		ICP ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )	ToF-SIMS	
		1日目	14日目		A/B	C/B
実施例1	KCl水溶液 $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$	0.11	0.05	16	1.2	0.08
実施例2	NaCl水溶液 $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$	0.13	0.10	20	1.1	0.07
実施例3	$\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液 $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$	0.37	0.12	1.5	0.8	0.06
実施例4	PVA+シリカ+KCl水溶液	0.11	0.04	200	12	0.09
実施例5	オキサゾリン+アクリル+ウレタン水溶液/KCl水溶液	0.23	0.09	18	1.2	0.08
比較例1	なし	0.72	0.15	1.5	0.14	0.03
比較例2	イオン交換水	0.68	0.14	1.5	0.14	0.03
比較例3	KCl水溶液 $1 \times 10^{-6} \text{mol/L}$	0.69	0.14	1.8	0.18	0.04
比較例5	オキサゾリン+アクリル+ウレタン水溶液	0.23	0.16	1.6	0.15	0.03

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製造直後から高いガスバリア性を示し、更に従来に比べ高いガスバリア性を示すフィルム及び積層体を、最小限の工程及び低コストで提供する。

【解決手段】 熱可塑性高分子フィルムの少なくとも片面に無機薄膜を設け、該無機薄膜の側にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上を含む溶液を塗布してなるガスバリア性フィルム。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書  
【整理番号】 MBJ1804C  
【提出日】 平成16年 7月13日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-397729  
【補正をする者】  
【識別番号】 000006172  
【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100078732  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 大谷 保  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 発明者  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内  
【氏名】 大川原 千春  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内  
【氏名】 吉田 重信  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内  
【氏名】 蜂須賀 亨  
【その他】 出願人は本願願書において、その発明者の一人として「蜂須賀  
亮」と記載しましたが、これは誤りであって、以下に述べる理由  
により、正しい発明者名は「蜂須賀 亨」であります。 すなわ  
ち、本願出願を行うため出願人が願書を作成した際に、その発明  
者の一人として「蜂須賀 亨」と記載すべきところ、「蜂須賀  
亮」と誤記してしまいました。以後、記載の確認を行ったにもか  
かわらず、この誤りを見逃してしまいました。 何卒、本願発明  
者につき、発明者の訂正をお認め下さいますようお願い申し上げま  
す。

特願 2 0 0 3 - 3 9 7 7 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 1 7 2 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 6 日  
新規登録  
東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号  
三菱樹脂株式会社



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017680

International filing date: 29 November 2004 (29.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-397729  
Filing date: 27 November 2003 (27.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse